

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

# 公開特許公報

昭52—147689

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 F 14/06  
C 08 F 6/24

識別記号

⑥日本分類  
26(3) B 121.5  
26(3) A 52

庁内整理番号  
6779—45  
7342—45

④公開 昭和52年(1977)12月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④未反応塩化ビニルモノマーを連続的に除去する方法

①特 願 昭51—63538

②出 願 昭51(1976)6月2日

⑦発 明 者 岡田宏

名古屋市緑区鳴海町大将ヶ根1  
の217

同 益子誠一

⑦発 明 者 名古屋市緑区鳴海町宿地43  
茂木武彦

同

東海市名和町平松5の12

鶴田稔太郎

安城市赤松町本郷50

⑧出 願 人

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2  
番5号

## 明 細 書

### 1 発明の名称

未反応塩化ビニルモノマーを連続的に除去する方法

### 2 特許請求の範囲

1. 重合反応終了後のポリ塩化ビニル懸濁液もしくは、ポリ塩化ビニル乳濁液を充填塔もしくは段塔を用いて、不活性ガスと向流接触させながら、該懸濁液もしくは乳濁液から未反応塩化ビニルモノマーを連続的に除去する方法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、塩化ビニルの水性懸濁重合、もしくは乳化重合において、重合反応終了後の未反応塩化ビニルモノマーの除去方法に係わり、さらに詳しくは、重合反応終了後のポリ塩化ビニル懸濁液、もしくは乳濁液を充填塔もしくは、段塔を用いて、不活性ガスと向流接触させながら、該懸濁液もしくは乳濁液から未反応塩化ビニルモノマーを対レジン当り100 ppm以下に

連続的に除去する方法に係わる。

ポリ塩化ビニル(以下PVCと称する。)は、化学的、物理的にきわめて優秀な特性を有するレジンであり、硬質、軟質を問わず多方面にわたって實用されている。PVCの製造法は、大きく分類して懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法に分けられるが、懸濁重合法と乳化重合法が圧倒的に多く採用されている。懸濁重合法、乳化重合法いずれの場合も、ある一定の重合転化率、一般には80~95%の重合転化率に達した段階で、重合反応を停止し、未反応の塩化ビニルモノマーを回収する。未反応モノマーの回収は、重合反応を終了した重合槽で引き続き行われるか、あるいは、別冊に設けられた排出槽にポリ塩化ビニル懸濁液(以下PVCスラリーと称す。)もしくはポリ塩化ビニル乳濁液(以下PVCラテックスと称す。)を排出後、そこで行われるかの二法が通常採用されているが、最終的には未反応モノマーの回収は系を減圧脱気することによって実施される。しかし、最終的にこの減圧脱気法をとつても、

PVC スラリー中、もしくは PVC ラテックス中に残存する未反応塩化ビニルモノマーを、あるレベル以下に除去することはけつして容易ではない。PVC スラリーもしくは PVC ラテックスの減圧脱気は、温度によりその効果は通常増大する。減圧脱気操作終了後の残存未反応塩化ビニルモノマー濃度をスラリーもしくはラテックス段階において対レジン当り、100 ppm 以下とするためには、減圧脱気の温度を75℃以上にして、かつ通常の回分式の場合は操作時間を最低2時間以上とらなければならない。温度75℃以上、2時間以上の減圧脱気を行えば、スラリー中もしくはラテックス中の残存塩化ビニルモノマーを対レジン当り100 ppm 以下とすることが可能であるが、えられる PVC の品質劣化（とくに熱劣化）が無視できない程度に認められる。すなわち、未反応塩化ビニルモノマーの除去を回分式で行おうとすると、残存モノマー濃度を対レジン当り、100 ppm 以下にさけるためには長時間の処理時間が必要となるので、えられる PVC の品質劣化を生じるので

るものである。

本発明においては、PVC スラリーもしくはラテックスからの未反応塩化ビニルモノマーの除去は、充填塔もしくは、段塔を用いて連続的に行われる。充填塔を用いる場合には、一般的な化学工学的配慮のほか、とくに PVC スラリーが堆積・沈着しないような充填物を選択する必要がある。適当な充填物としてラシヒリング、ベルルサドル、テラレットパッキング、ボールリング等があげられる。本発明において、充填塔は、常法の液分散型でなく、ガス分散型とした方が未反応塩化ビニルモノマーの除去に有効である。

段塔を用いる場合にも、トレイは、PVC スラリーが堆積・沈着しないような構造でなければならないが、PVC スラリーもしくはラテックスは塔頂へ供給され、塔内で不活性ガスと接触しながら塔底より抜き出される。この場合、不活性ガスとは窒素、空気等、塩化ビニルと反応しない気体を意味するが、安全性の点で窒素がもつとも好ましい。塔底より吹き込まれる不活性ガスの流量は

ある。

特開昭52-147689(2)

本発明者らは、重合反応終了後の PVC スラリーもしくはラテックス中に残存する未反応塩化ビニルモノマーを回分式でなく連続的に除去する方法を詳細に検討した結果、遂に本発明に到達した。本発明においては、未反応塩化ビニルモノマーが残存する PVC スラリーもしくはラテックスを充填塔もしくは段塔を用いて、不活性ガスと向流接触させながら該スラリーもしくはラテックス中から未反応モノマーを除去する方法がとられる。

この場合、該 PVC スラリーもしくはラテックスからあらかじめ大部分の未反応塩化ビニルモノマーを回収しておいた方が有利であることは、いうまでもない。すなわち本発明は、大部分の未反応塩化ビニルモノマーを回収した PVC スラリーもしくはラテックス中に、なお残存するモノマーをえられる PVC の品質に劣化をきたさず、連続的に、スラリーもしくはラテックス段階において対レジン当りに換算して100 ppm 以下という低いレベルにまで減少せしめる画期的な方法を提供す

フラッディングさらに段塔の場合はウイーピング等の現象が起らないような条件を選んで決定されなければならないが、供給スラリー流速に対して容積で1~100倍量好しくは2~10倍量になるように設定すればよい。本発明の方法において不活性ガスを吹き込むことによる生ずる利点として、次があげられる。

- (1) 水蒸気などの気液接触とくらべて、塩化ビニルモノマーの除去効果大きい。
- (2) フラッディングやウイーピング等の弊しからざる現象を不活性ガスの減量調節によつて、防ぐことができる。
- (3) 塔の運転は、大気圧、もしくは大気圧よりわずかに高い圧で行えばよいが、不活性ガスを吹き込んでいるので沸騰状態である必要がない。とくに充填塔の場合は、本発明においては、ガス分散型で脱モノマーを行うので、不活性ガスを吹き込まなければ塔の運転が、実面的に困難である。

本発明において、塔での未反応塩化ビニルモノマ

一の除去は、75～95℃の温度範囲で行われる。温度が75℃より低い場合には未反応モノマーの除去速度が遅くなるため、塔での滞留時間が長くなつて不利である。温度が95℃をこえると、えられるPVCの品質に悪影響を与えるので好ましくない。

本発明において、塔の所要塔高、もしくは所要段数は、あらかじめ予備実験を行なつて求めた平衡関係と物質収支に着目した実験式から計算できる。未反応塩化ビニルモノマーの除去効果は、温度、滞留時間、不活性ガスの流量、スラリーの場合には、そのレジンの多孔度等に依存するが、およそその数値として、原液濃度/処理後濃度 = 0.02 を目標とした場合、充填塔では所要塔高は20m以内、段塔では所要段数は、3.0段以内にすることができる。すなわち、本発明の方法によれば、上記の塔高もしくは段数で、たとえば、未反応塩化ビニルモノマーが1000ppmのPVCスラリーもしくは、ラテックスを連続的に処理することにより、処理後のモノマー濃度を20ppmまでに下げう

連続的な方法によつて下げることは、実用的に不可能に近かつたのであるから、本発明の斯界における工業的意義はきわめて大きいといわねばならない。本発明の方法によれば、すでにスラリーもしくはラテックス段階で、未反応塩化ビニルモノマーが低濃度に下つているので、脱水・乾燥工程を経たレジンは、塩化ビニルモノマーを実質的に含有していないか、あるいは含有していても極微量である。

本発明の方法によつて除去された塩化ビニルモノマーは、公知の有効な方法によつて、不活性ガス中から分離することができる。とくに有効な方法は、活性炭吸着法である。さらに別法として、燃焼法によつて処理してもよい。本発明は、公知の塩化ビニルの水性懸濁重合法および水性乳化重合法のカテゴリーに入る重合法ならば、すべてに適用することができる。本発明の方法によつて残存する未反応塩化ビニルモノマーを除去したPVCスラリーもしくはラテックスは、必要ならば過度の熱履歴をさけるため適温まで冷却された後、従

特開昭52-147689(3)

るのである。塔の内径、すなわち、空塔断面積は、塔で処理すべきPVCスラリー、もしくはラテックスの供給量によつて定まる。不活性ガスを同伴ガスとして用いる本発明の方法によれば、未反応塩化ビニルモノマーの除去効果がきわめて高いので、単位空塔断面積当りのスラリーもしくはラテックスの流量は、およそその数値として、50cc/m<sup>2</sup>・分である。

本発明の方法において、未反応塩化ビニルモノマーの除去効果にもつとも大きな影響を与える因子は温度と滞留時間である。本発明においては、滞留時間は短かくてよく、およそその数値として30分以内である。従つて、75～95℃の高温で、成モノマーを行なつても、えられるPVCが熱劣化するようなことは実質的にない。

本発明の方法によれば、PVCスラリー中もしくはPVCラテックス中の残存未反応塩化ビニルモノマーの濃度を対レジンドリ、10ppm以下にすることさえ可能である。スラリーまたはラテックス段階において、このような低いレベルにまで

来から行われている常法の脱水・乾燥方法によつて処理され、硬質・軟質を問わず、あらゆるPVCの分野に実用に供される。

以下、実施例により、本発明を説明する。

#### 参考例

本発明においてPVCスラリーもしくはラテックス中の残存未反応塩化ビニルモノマーの定量は次の方法で行なつた。

1 重量多のターシャリーブチルカテコール(重合禁止剤)を含有するアセトン300mlの三角フラスコ中に、正確に1.00g入れ、これに30～50gのPVCスラリーもしくはラテックスをすばやく加えて密栓し、前後の重量差で、正確な試料量を求めておく。

この試料/アセトンの入った三角フラスコを1時間半振盪し、塩化ビニルモノマーを液層に抽出した後、FID付ガスクロマトグラフを用いて塩化ビニルを定量する。

PVCスラリーもしくはラテックス中に残存する未反応塩化ビニルモノマーは、レジン中に含ま

されるものと水中に含まれるものとに分けられる。  
本明細書においては塩化ビニルモノマー濃度の測定値を、スラリー濃度もしくはラテックス濃度で割ることにより、すべて対レジン当りに換算した。

#### 実施例 1

内容積 7 m<sup>3</sup> の重合機に脱イオン水 3000 kg、塩化ビニル 2000 kg、ターシャリーブチルパーオキシビバレート 0.6 kg、鹼化度 80 モル% の部分鹼化ポリビニルアルコール 2 kg を装入し、57℃、8.8 kg/cm<sup>2</sup> ゲージ圧で重合反応を行なつたところ 11 時間後に、圧力が 5 kg/cm<sup>2</sup> ゲージ圧まで低下した。そこで 57℃ でゲージ圧が、0 kg/cm<sup>2</sup> に達するまで、未反応塩化ビニルモノマーを回収し、さらに、5 m<sup>3</sup>/min の排気速度の真空ポンプを使用して 70℃ で 2 時間減圧脱気を行なつた後、PVC スラリー中の残存未反応塩化ビニルモノマーの濃度を測定したところ、対レジン当りに換算して 950 ppm であつた。

あらかじめ、減圧脱気によつて、大部分の未反

められない白色のレジンがえられた。

#### 実施例 2

塩化ビニル 2000 kg、脱イオン水 3000 kg、ソデイウム・ラウリルサルフェート 20 kg、ラウリルアルコール 40 kg、2,2-アソビス-2,4-ジメチルパレロニトリル 1.2 kg をホモジナイザーで均質化処理し、内容積 7 m<sup>3</sup> の重合機に装入した。然る後、温度 50℃ にて重合機内の圧力が 4 kg ゲージ圧になるまで重合を行なつた後、同じ温度でゲージ圧が 0 kg になるまで、未反応塩化ビニルモノマーを回収した。そこで、消泡剤としてダイヤモンドシャムロック社製 NOPCO FOAMASTER (商品名) 20 kg を加え、さらに同じ温度で 5 m<sup>3</sup>/min の排気速度の真空ポンプを使用して、2 時間減圧脱気を行なつた後、えられた PVC ラテックス中の残存未反応塩化ビニルモノマーの濃度を測定したところ、対レジン当りに換算して 1850 ppm であつた。

あらかじめ減圧脱気によつて、大部分の未反応

特開昭 52-147689 (4)

塩化ビニルモノマーを除去した PVC スラリーは、第 1 図に示したような装置系統で、さらに連続的に未反応モノマー除去を行なつた。

すなわち、重合機から、PVC スラリーを排出し、これを容積 1 m<sup>3</sup> の受器に移液しながら、ここで、スラリーの温度が 70℃ に保たれるように蒸気を吹き込んだ。このスラリーを 1 インチのテラレット・パッキングを充填した内径 20 cm、塔高 800 cm の充填塔の塔頂より連続的に 16 L/min の流量で供給し、塔底からは窒素を 64 L/min の流量で吹き込んだ。この間、塔内のスラリー温度が 90℃ に保たれるよう塔底から同時に蒸気を吹き込んだ。充填塔は前述したように、テラレット・パッキング充填位置までスラリーを満たしガス分散型で運転した。塔で処理されたスラリーは塔底から連続的に抜き出され、熱交換器を経て 60℃ まで冷却された。処理されたスラリー中の残存未反応塩化ビニルモノマーを測定したところ、対レジン当りに換算して 8 ppm であつた。スラリーは常法により脱水され乾燥されたが、劣化の全く認

塩化ビニルモノマーを除去した PVC ラテックスは、多孔板塔によりさらに連続的に未反応モノマーの除去を行なつた。

すなわち、重合機から PVC ラテックスを排出し、これをジャケット付の容積 1 m<sup>3</sup> の受器に移液しながら、ここでラテックスの温度が 7.5℃ に保たれるようにジャケットに蒸気を吹き込んだ。

このラテックスを下記に示すような仕様の多孔板塔に供給した。

#### 多孔板塔の仕様

塔内径	20 cm
段間隔	50 cm
段数	20 段
溢流堰高	1.0 cm
ダウンカマークリアランス	3 cm
溢流路面積	30 cm <sup>2</sup>
孔径	0.05 cm
開孔率	8 %

すなわち、上記仕様の多孔板塔の塔頂より連続的に 14 L/min の流量でラテックスを供給し、塔

底からは空素を56 L/minの流量で吹き込んだ。この間、塔内のラテックス温度が、80℃に保たれるよう吹き込む空素は加熱器で加熱した。多孔板塔で処理されたラテックスは塔底から連続的に抜き出され熱交換器を経て80℃まで冷却された。処理されたラテックス中の残存未反応塩化ビニルモノマーを測定したところ、対レジンに換算して6 ppmであつた。ラテックスは常法によりスプレード乾燥されたが、白色の微粉末レジンがえられた。

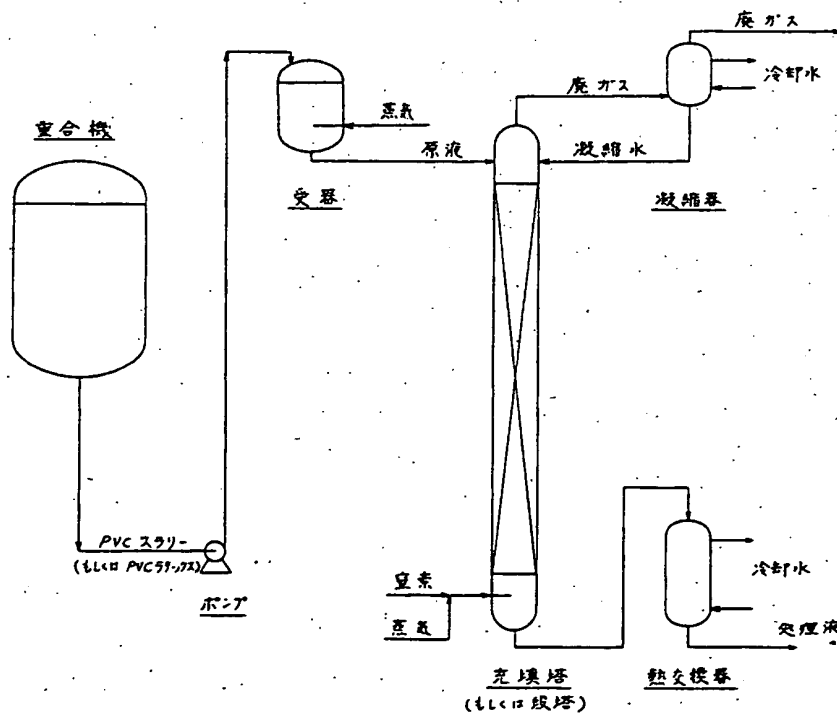
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に基づく装置系統図である。

重合機から排出されたPVCスラリーもしくはラテックスは受器に移液され、蒸気を吹き込むことにより保温される。原液は塔頂から連続的に供給され、塔底から吹き込まれた空素と接触しながら下降する。塔底からは蒸気も同時に吹き込まれる。処理された液は熱交換器で冷却される。塔頂から排出される廃ガスは凝縮器で水が分離される。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

第 1 図



手 続 補 正 書 (方式)

特開昭52-147689(6)

昭和51年9月7日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第63538号

2. 発明の名称

未反応塩化ビニルモノマーを連続的に除去する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 (312)三井東圧化学株式会社  
代表者 末 吉 俊 雄

4. 補正命令の日付

昭和51年8月31日(発送)

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明及び図面

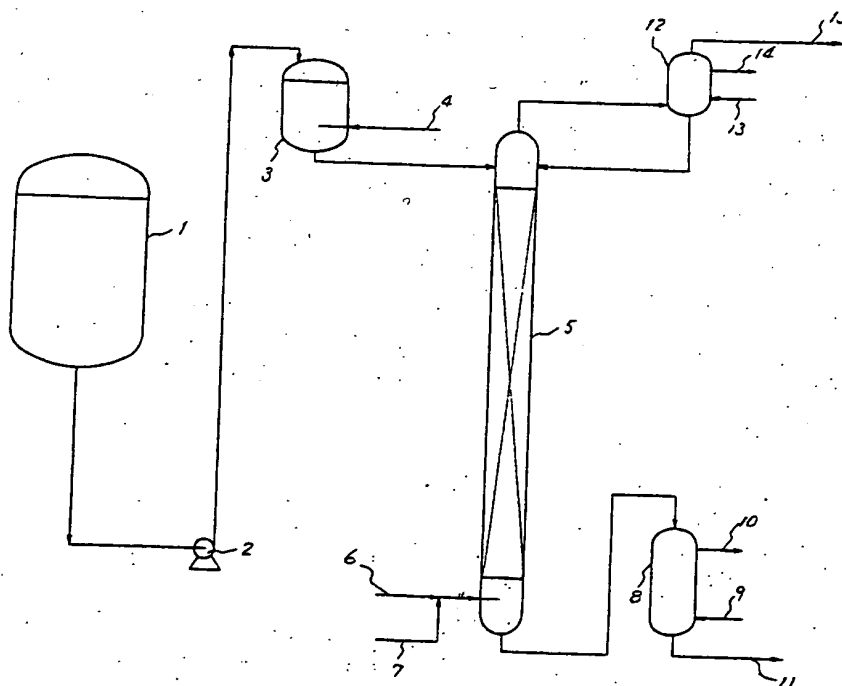
6. 補正の内容

(1) 明細書第15頁第11行と第12行の間に次の文を挿入。

「1...重合機、2...ポンプ、3...受器、  
4...蒸気吹込管、5...充填塔(もしくは段塔)  
6...窒素導入管、7...蒸気導入管、  
8...熱交換器、9...冷却水導入管、  
10...冷却水導出管、11...処理液取出管、  
12...凝縮器、13...冷却水導入管、  
14...冷却水取出管、15...廃ガス取出管」

(2) 図面は別紙の通り訂正。

第 1 図



昭和51年9月24日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第63538号

2. 発明の名称

未反応塩化ビニルモノマーを連続的に除去する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 (312)三井東圧化学株式会社

代表者 末 吉 俊 雄

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明及び図面の簡単な説明の欄

5. 補正の内容

の間、充填塔5の塔内のスラリー温度が90℃に保たれるように充填塔5の塔底から、蒸気導入管7により蒸気を吹き込んだ。充填塔5は前述したように、テラレット・パッキング充填位置までスラリーを満たしガス分散型式で運転した。充填塔5で処理されたスラリーは、充填塔5の塔底から連続的に抜き出され、熱交換器8の塔頂から該熱交換器内に送られ、ここで、該熱交換器8に冷却水導入管9により供給され且つ該熱交換器8より冷却水導出管10により排出される冷却用水により60℃まで間接的に冷却された。

このように処理されたスラリーは該熱交換器8の底部より処理液取出管11を経て連続的に取出されるが、この」

- (6) 同、第13頁、第1行と第2行の間に次の文を挿入。

「なお、前記充填塔5において既述したような操作により、該塔5の内に送入された窒素、蒸気は、受器3の塔底より取出されたスラリ

- (1) 明細書、第2頁、第14行「別個」を「別個に」と訂正。

- (2) 同、第10頁、第5行「参考例」削除。

- (3) 同、第10頁、第6行「本発明において」を「後述する実施例において」と訂正。

- (4) 同、第10頁、第19行「PVCスラリー」を「なお、PVCスラリー」と訂正。

- (5) 同、第12頁、第4行～17行「すなわち、重合機……60℃まで冷却された。」を次の文の通り訂正。

「すなわち、重合機1の底部から、PVCスラリーを排出し、これをポンプ2を経て容積1m<sup>3</sup>の受器3に移液しながら、ここで、スラリーの温度が70℃に保たれるように蒸気吹込管4から蒸気を吹き込んだ。このスラリーを、1インチのテラレット・パッキングを充填した内径20cm、塔高800cmの充填塔5の塔頂より連続的に16L/minの流量で供給し、他方、充填塔5の塔底からは窒素導入管6により窒素を64L/minの流量で吹き込んだ。こ

うの気化物とともに塔頂より凝縮器12に送られ、これらはこの凝縮器12に冷却水導入管13により供給され且つ該凝縮器12より冷却水取出管14により排水される冷却用水により20℃に間接的に冷却されて、前記窒素、蒸気、気化物中における塩化ビニルモノマーの一部を含む凝縮水は塔内に還流する一方、非凝縮物は廃ガス取出管15を経て排出されるとともに、この中に含まれる塩化ビニルモノマーは別途回収される。」

- (7) 同、第14頁、第2行、「多孔板塔により」を「実施装置として前記実施例1で用いた第1図に示す充填塔5のかわりに多孔板塔(段塔)5を用いた以外は実施例1の場合と同様にして」と訂正。

- (8) 同、第15頁、第12行～18行、「重合機から排出され……水が分離される。」を削除。

特許出願人